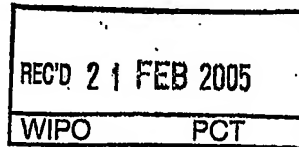


## BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

27.01.05

EP05/00779

PRIORITY  
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

10 2004 004 685.9

Anmeldetag:

29. Januar 2004

Anmelder/Inhaber:

BASF Aktiengesellschaft, 67063 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung:

Abtrennung von Ni(0)P-Komplexen und  
P-Liganden von Nitrilgemischen

IPC:

C 07 C, B 01 J, C 07 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 13. Januar 2005

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Schäfer

## Patentansprüche

1. Verfahren zur extraktiven Abtrennung von Nickel(0)-Komplexen mit phosphorhaltigen Liganden und/oder freien phosphorhaltigen Liganden aus einem Reaktionsaustrag einer Hydrocyanierung von ungesättigten Mononitrilen zu Dinitrilen durch Extraktion mittels eines Kohlenwasserstoffs, wobei eine Phasentrennung des Kohlenwasserstoffs und des Reaktionsaustrages in eine leichte Phase, die gegenüber dem Reaktionsaustrag an Nickel(0)-Komplexen mit phosphorhaltigen Liganden und/oder freien phosphorhaltigen Liganden angereichert ist, und eine schwere Phase, die gegenüber dem Reaktionsaustrag an Dinitrilen angereichert ist, erfolgt, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Nickel(0)-Komplexen mit phosphorhaltigen Liganden und/oder freien phosphorhaltigen Liganden  $y$  bis 60 Gew.-% beträgt, wobei der Mindestgehalt an Nickel(0)-Komplexen mit phosphorhaltigen Liganden und/oder freien phosphorhaltigen Liganden  $y$  in Gew.-% in Abhängigkeit der Temperatur  $T$  der Phasentrennung in °C durch
- $$y = 0,5 \cdot T + 20$$
- gegeben ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Extraktionsmittel Cyclohexan, Methylcyclohexan oder deren Mischungen verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der phosphorhaltige Ligand ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus mono- oder bidentaten Phosphiten, Phosphoniten, Phosphinen oder Phosphiniten.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der phosphorhaltige Ligand ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Tritolylphosphit, bidentaten phosphorhaltigen Chelatliganden und Mischungen aus Tritolylphosphit und bidentaten phosphorhaltigen Chelatliganden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Phasentrennung der Extraktion bei Temperaturen von im Bereich 0 bis 100 °C erfolgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Mononitril 3-Pentennitril und das Dinitril Adipodinitril sind.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktionsaustrag durch Umsetzung von 3-Pentennitril mit Cyanwasserstoff in

Gegenwart mindestens eines Nickel(0)-Komplexes mit phosphorhaltigen Liganden, gegebenenfalls in Gegenwart mindestens einer Lewis-Säure, erhalten wird.

- 5 8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass bei einer Temperatur von 20 °C ein Gehalt an Adipodinitril in dem Reaktionsaustrag von größer 30 Gew.-% eingestellt wird, wobei der Gehalt an Nickel(0)-Komplexen mit phosphorhaltigen Liganden und/oder freien phosphorhaltigen Liganden kleiner 60 Gew.-% ist.
- 10 9. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass bei einer Temperatur von 40 °C ein Gehalt an Adipodinitril in dem Reaktionsaustrag von größer 40 Gew.-% eingestellt wird, wobei der Gehalt an Nickel(0)-Komplexen mit phosphorhaltigen Liganden und/oder freien phosphorhaltigen Liganden kleiner 60 Gew.-% ist.
- 15 10. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass bei einer Temperatur von 60 °C ein Gehalt an Adipodinitril in dem Reaktionsaustrag von größer 50 Gew.-% eingestellt wird, wobei der Gehalt an Nickel(0)-Komplexen mit phosphorhaltigen Liganden und/oder freien phosphorhaltigen Liganden kleiner 50 Gew.-% ist.
- 20

## Abtrennung von Ni(0)P-Komplexen und P-Liganden von Nitrilgemischen

## Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur extraktiven Abtrennung von Nickel(0)-Komplexen mit phosphorhaltigen Liganden und/oder freien phosphorhaltigen Liganden aus einem Reaktionsaustrag einer Hydrocyanierung von ungesättigten Mononitrilen zu Dinitrilen durch Extraktion mittels eines Kohlenwasserstoffs.

10 Für Hydrocyanierungen von ungesättigten Mononitrilen sind Nickelkomplexe von Phosphorliganden geeignete Katalysatoren. So wird beispielsweise Adipodinitril, ein wichtiges Intermediat in der Nylonproduktion, durch zweifache Hydrocyanierung von 1,3-Butadien hergestellt. Dabei wird in einer ersten Hydrocyanierung 1,3-Butadien mit Cyanwasserstoff in Gegenwart von Nickel(0), das mit Phosphorliganden stabilisiert ist, zu 3-Pentennitril umgesetzt. In einer zweiten Hydrocyanierung wird anschließend 3-Pentennitril mit Cyanwasserstoff zu Adipodinitril ebenfalls an einem Nickel-Katalysator, allerdings gegebenenfalls unter Zusatz einer Lewis-Säure, umgesetzt.

20 Da das Katalysatorsystem in der zweiten Hydrocyanierung, das eine Mischung aus Komplex und freiem Liganden darstellt, thermisch wenig belastbar ist, kann die Abtrennung des hochsiedenden Adipodinitrils vom Katalysatorsystem nicht destillativ erfolgen. Daher wird die Trennung im Allgemeinen extraktiv mit Cyclohexan oder Methylcyclohexan als Extraktionsmittel durchgeführt. Das Katalysatorsystem verbleibt dabei in der leichteren Cyclohexan- oder Methylcyclohexanphase, während die schwerere Phase aus rohem Adipodinitril besteht. Das Extraktionsmittel wird nach der Phasentrennung destillativ abgetrennt, wobei die Destillationstemperatur durch Absenkung des Druckes im Allgemeinen soweit vermindert wird, dass das über Kopf abdestillierte Extraktionsmittel ohne Einsatz einer teuren Solekühlung, sondern mit Flusswasser kondensiert werden kann. Der Siededruck des Extraktionsmittels ist dabei deutlich höher als der des Adipodinitrils.

30 Um eine Phasentrennung zwischen Cyclohexan- bzw. Methylcyclohexanphase und der rohen Adipodinitril-haltigen Phase zu erzielen, musste bisher ein Mindestumsatz des 3-Pentennitrils erzielt werden. So wird in der US 3,773,809 als Bedingung für die Phasentrennung bei Verwendung von Cyclohexan als Extraktionsmittel ein Mindestumsatz des 3-Pentennitrils von 60 % gefordert, so dass das Verhältnis zwischen 3-Pentennitril und Adipodinitril ca. 0,65 beträgt. Wenn dieses Verhältnis durch Umsetzung von 3-Pentennitril nicht erreicht wird, muss entweder 3-Pentennitril vorverdampft oder Adipodinitril beigemischt werden, um auf ein Verhältnis von größer 0,65 zu kommen. Problematisch bei diesem Mindestumsatz von 3-Pentennitril ist, dass mit einem höheren Umsatzgrad an 3-Pentennitril eine schlechtere Selektivität von Adipodinitril bezüglich 3-

35

40

Pentennitril und Cyanwasserstoff verbunden ist. Darüber hinaus führt ein Mindestumsatz des 3-Pentennitrils von 60 % zu einer geringeren Standzeit des Katalysatorsystems.

- 5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es somit, ein Verfahren zur extraktiven Abtrennung von Nickel(0)-Komplexen mit phosphorhaltigen Liganden und/oder freien phosphorhaltigen Liganden aus einem Reaktionsaustrag einer Hydrocyanierung von ungesättigten Mononitrilen zu Dinitrilen bereitzustellen, das die zuvor beschriebenen Nachteile der bekannten Verfahren vermeidet. Insbesondere soll es bei dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich sein, die extraktive Abtrennung von Nickel(0)-Komplexen mit phosphorhaltigen Liganden und/oder freien phosphorhaltigen Liganden aus einem Reaktionsaustrag einer Hydrocyanierung durchzuführen, bei dem ein geringerer Umsatz an ungesättigtem Mononitril gefahren werden muss und bei dem eine Vorverdampfung des ungesättigten Mononitrils oder eine Beimengung des Dinitrils nicht zwingend notwendig ist.

- Die Lösung dieser Aufgabe geht aus von einem Verfahren zur extraktiven Abtrennung von Nickel(0)-Komplexen mit phosphorhaltigen Liganden und/oder freien phosphorhaltigen Liganden aus einem Reaktionsaustrag einer Hydrocyanierung von ungesättigten Mononitrilen zu Dinitrilen durch Extraktion mittels eines Kohlenwasserstoffs, wobei eine Phasentrennung des Kohlenwasserstoffs und des Reaktionsaustrages in eine leichte Phase, die gegenüber dem Reaktionsaustrag an Nickel(0)-Komplexen mit phosphorhaltigen Liganden und/oder freien phosphorhaltigen Liganden angereichert ist, und eine schwere Phase, die gegenüber dem Reaktionsaustrag an Dinitrilen angereichert ist. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dann dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Nickel(0)-Komplexen mit phosphorhaltigen Liganden und freien phosphorhaltigen Liganden in dem Reaktionsaustrag der Hydrocyanierung  $y$  bis 60 Gew.-% beträgt, wobei der Mindestgehalt an Nickel(0)-Komplexen mit phosphorhaltigen Liganden und/oder freien phosphorhaltigen Liganden  $y$  in Gew.-% in Abhängigkeit der Temperatur  $T$  der Phasentrennung in °C durch

$$y = 0,5 \cdot T + 20$$

gegeben ist.

- 35 Die Extraktion weist, je nach Phasenverhältnis, Extraktionskoeffizienten, gebildet als Verhältnis aus dem Gehalt an Nickel(0)-Komplexen mit phosphorhaltigen Liganden bzw. freien phosphorhaltigen Liganden in der Oberphase (leichten Phase) zu dem jeweiligen Gehalt in der Unterphase (schweren Phase) für jede theoretische Extraktionsstufe, von vorzugsweise 0,1 bis 10, besonders bevorzugt 0,8 bis 5, auf.

Dabei ist die Extraktionswirkung gemessen am Extraktionskoeffizienten für den freien Liganden gleich gut oder besser, bevorzugt besser als für den Nickel(0)-Komplex.

5 Das Verhältnis der Pentennitrilkonzentration zur Dinitrilkonzentration in der Oberphase ist vorzugsweise um einen Faktor zwischen 1 und 50, besonders bevorzugt zwischen 2 und 20, insbesondere zwischen 3 und 10, höher als im Zulaufstrom der Extraktion.

10 Die Oberphase enthält nach der Phasentrennung vorzugsweise zwischen 50 und 99 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 60 und 97 Gew.-%, insbesondere zwischen 80 und 95 Gew.-%, des Kohlenwasserstoffes, der als Extraktionsmittel eingesetzt wird.

15 Die Lewis-Säure, die gegebenenfalls im Zulaufstrom der Extraktion enthalten ist, verbleibt vorzugsweise größtenteils in die Unterphase, besonders bevorzugt ganz. Hier bedeutet ganz, dass die Restkonzentration der Lewis-Säure in der Oberphase vorzugsweise kleiner als 1 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner als 0,5 Gew.-%, insbesondere kleiner als 500 Gew.-ppm, ist.

20 Unter einem Kohlenwasserstoff werden im Sinne der vorliegenden Erfindung ein einzelner Kohlenwasserstoff oder Gemische von Kohlenwasserstoffen verstanden.

Der Kohlenwasserstoff weist einen Siedepunkt von vorzugsweise mindestens 30 °C, besonders bevorzugt mindestens 60 °C, insbesondere mindestens 90 °C, bei einem Druck von  $10^5$  Pa auf.

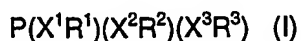
25 Der Kohlenwasserstoff weist einen Siedepunkt von vorzugsweise höchstens 140 °C, besonders bevorzugt höchstens 135 °C, insbesondere höchstens 130 °C, bei einem Druck von  $10^5$  Pa auf.

30 Geeignete Kohlenwasserstoffe sind beispielsweise in US 3,773,809, Spalte 3, Zeilen 50-62, beschrieben.

35 Der in dem erfindungsgemäßen Verfahren als Extraktionsmittel verwendete Kohlenwasserstoff ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Cyclohexan, Methylcyclohexan, n-Hexan, n-Heptan, Isooctan, n-Octan, cis- und trans-Decalin. Besonders bevorzugt wird als Extraktionsmittel Cyclohexan, Methylcyclohexan oder Mischungen aus Cyclohexan und Methylcyclohexan verwendet.

40 Das verwendete Extraktionsmittel ist vorzugsweise wasserfrei, wobei unter wasserfrei im Sinne der vorliegenden Erfindung verstanden wird, dass das Extraktionsmittel weniger als 100 ppm, vorzugsweise weniger als 50 ppm, insbesondere weniger als 10 ppm,

- Wasser enthält. Das Extraktionsmittel kann durch geeignete, dem Fachmann bekannte Verfahren getrocknet werden, beispielsweise durch Adsorption oder Azeotropdestillation. Das Extraktionsmittel kann beispielsweise in einem separaten Verfahren durch Azeotropdestillation getrocknet werden. Dieses erfolgt vorzugsweise destillativ als Heteroazeotropdestillation. Der absolute Druck hierbei beträgt vorzugsweise 0,01 bis 10,0 bar, besonders bevorzugt 0,05 bis 5,0 bar, insbesondere 0,1 bis 1,0 bar. Die Destillation wird dabei so durchgeführt, dass die Temperatur im Sumpf der Destillationsvorrichtung vorzugsweise 40 bis 250 °C, besonders bevorzugt 50 bis 180 °C, insbesondere 60 bis 150 °C, beträgt. Die Destillation wird so durchgeführt, dass die Temperatur am Kopf der Destillationsvorrichtung vorzugsweise 0 bis 200 °C, besonders bevorzugt 5 bis 100 °C, insbesondere 20 bis 50 °C, beträgt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die zuvor genannten Temperaturbereiche sowohl am Kopf als auch im Sumpf der Destillationsvorrichtung eingehalten.
- Die Azeotropdestillation des Extraktionsmittels erfolgt vorzugsweise in einer Destillationskolonne mit insbesondere Glockenböden, strukturierten Blechpackungen, strukturierten Gewebepackungen, Dual-Flow-Böden oder Schüttungen aus Füllkörpern als trennwirksame Einbauten, gegebenenfalls in einer Trennwandkolonne mit gegebenenfalls vorhandenen Seitenabzügen, einem Phasenabscheider am flüssigen Abzug des Kopfkondensators zur Auskreisung von Wasser, mit Vorrichtungen für getrennte Rückführung organischer Phasen als Rücklauf auf Kolonnen, sowie weitere zur Azeotropdestillation geeigneten Vorrichtungen.
- Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur extraktiven Abtrennung von Nickel(0)-Komplexen mit phosphorhaltigen Liganden und/oder freien phosphorhaltigen Liganden aus einem Reaktionsaustrag einer Hydrocyanierung von ungesättigten Mononitrilen. Vorzugsweise handelt es sich um homogen gelöste Nickel(0)-Komplexe.
- Die phosphorhaltigen Liganden der Nickel(0)-Komplexe und die freien phosphorhaltigen Liganden, die erfindungsgemäß durch Extraktion abgetrennt werden, sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus mono- oder bidentaten Phosphinen, Phosphiten, Phosphiniten und Phosphoniten.
- Diese phosphorhaltigen Liganden weisen vorzugsweise die Formel (I)



auf.

## 5

Unter Verbindung (I) wird im Sinne der vorliegenden Erfindung eine einzelne Verbindung oder ein Gemisch verschiedener Verbindungen der vorgenannten Formel verstanden.

- 5 Erfindungsgemäß sind  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $X^3$  unabhängig voneinander Sauerstoff oder Einzelbindung.

- 10 Falls alle der Gruppen  $X^1$ ,  $X^2$  und  $X^3$  für Einzelbindungen stehen, so stellt Verbindung (I) ein Phosphin der Formel  $P(R^1R^2R^3)$  mit den für  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  in dieser Beschreibung genannten Bedeutungen dar.

- 15 Falls zwei der Gruppen  $X^1$ ,  $X^2$  und  $X^3$  für Einzelbindungen stehen und eine für Sauerstoff, so stellt Verbindung (I) ein Phosphinit der Formel  $P(OR^1)(R^2)(R^3)$  oder  $P(R^1)(OR^2)(R^3)$  oder  $P(R^1)(R^2)(OR^3)$  mit den für  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  in dieser Beschreibung genannten Bedeutungen dar.

- 20 Falls eine der Gruppen  $X^1$ ,  $X^2$  und  $X^3$  für eine Einzelbindung steht und zwei für Sauerstoff, so stellt Verbindung (I) ein Phosphonit der Formel  $P(OR^1)(OR^2)(R^3)$  oder  $P(R^1)(OR^2)(OR^3)$  oder  $P(OR^1)(R^2)(OR^3)$  mit den für  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  in dieser Beschreibung genannten Bedeutungen dar.

- 25 In einer bevorzugten Ausführungsform sollten alle der Gruppen  $X^1$ ,  $X^2$  und  $X^3$  für Sauerstoff stehen, so dass Verbindung (I) vorteilhaft ein Phosphit der Formel  $P(OR^1)(OR^2)(OR^3)$  mit den für  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  in dieser Beschreibung genannten Bedeutungen darstellt.

Erfindungsgemäß stehen  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  unabhängig voneinander für gleiche oder unterschiedliche organische Reste.

- 30 Als  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  kommen unabhängig voneinander Alkylreste, vorzugsweise mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Aryl-Gruppen, wie Phenyl, o-Tolyl, m-Tolyl, p-Tolyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, oder Hydrocarbyl, vorzugsweise mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie 1,1'-Biphenol, 1,1'-Binaphthol in Betracht.

- 35 Die Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  können miteinander direkt, also nicht allein über das zentrale Phosphor-Atom, verbunden sein. Vorzugsweise sind die Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  nicht miteinander direkt verbunden.



## 6

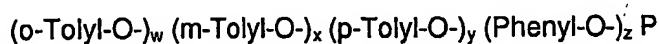
In einer bevorzugten Ausführungsform kommen als Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, o-Tolyl, m-Tolyl und p-Tolyl in Betracht.

- 5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sollten dabei maximal zwei der Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  Phenyl-Gruppen sein.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform sollten dabei maximal zwei der Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  o-Tolyl-Gruppen sein.

10

Als besonders bevorzugte Verbindungen (I) können solche der Formel



15

mit w, x, y, z eine natürliche Zahl

mit  $w + x + y + z = 3$  und

w, z kleiner gleich 2

eingesetzt werden, wie (p-Tolyl-O)(Phenyl-O)<sub>2</sub>P, (m-Tolyl-O)(Phenyl-O)<sub>2</sub>P, (o-Tolyl-

O)(Phenyl-O)<sub>2</sub>P, (p-Tolyl-O)<sub>2</sub>(Phenyl-O)P, (m-Tolyl-O)<sub>2</sub>(Phenyl-O)P, (o-Tolyl-O-

20

)<sub>2</sub>(Phenyl-O)P, (m-Tolyl-O)(p-Tolyl-O)(Phenyl-O)P, (o-Tolyl-O)(p-Tolyl-O)(Phenyl-

O)P, (o-Tolyl-O)(m-Tolyl-O)(Phenyl-O)P, (p-Tolyl-O)<sub>3</sub>P, (m-Tolyl-O)(p-Tolyl-O)<sub>2</sub>P,

(o-Tolyl-O)(p-Tolyl-O)<sub>2</sub>P, (m-Tolyl-O)<sub>2</sub>(p-Tolyl-O)P, (o-Tolyl-O)<sub>2</sub>(p-Tolyl-O)P, (o-

Tolyl-O)(m-Tolyl-O)(p-Tolyl-O)P, (m-Tolyl-O)<sub>3</sub>P, (o-Tolyl-O)(m-Tolyl-O)<sub>2</sub>P (o-Tolyl-

O)<sub>2</sub>(m-Tolyl-O)P, oder Gemische solcher Verbindungen eingesetzt werden.

25

So können beispielsweise Gemische enthaltend (m-Tolyl-O)<sub>3</sub>P, (m-Tolyl-O)<sub>2</sub>(p-Tolyl-

O)P, (m-Tolyl-O)(p-Tolyl-O)<sub>2</sub>P und (p-Tolyl-O)<sub>3</sub>P durch Umsetzung eines Gemisches

enthaltend m-Kresol und p-Kresol, insbesondere im Molverhältnis 2 : 1, wie es bei der

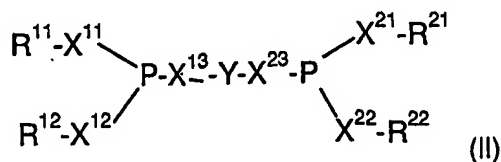
destillativen Aufarbeitung von Erdöl anfällt, mit einem Phosphortrihalogenid, wie

30

Phosphortrichlorid, erhalten werden.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es allerdings bevorzugt, dass der phosphorhaltige Ligand mehrzählig, insbesondere zweizählig ist. Daher weist der in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Ligand vorzugsweise die Formel (II)

35



mit

$X^{11}, X^{12}, X^{13}, X^{21}, X^{22}, X^{23}$  unabhängig voneinander Sauerstoff oder Einzelbindung

5  $R^{11}, R^{12}$  unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche, einzelne oder verbrückte organische Reste

$R^{21}, R^{22}$  unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche, einzelne oder verbrückte organische Reste,

10

Y Brückengruppe  
auf.

15 Unter Verbindung (II) wird im Sinne der vorliegenden Erfindung eine einzelne Verbindung oder ein Gemisch verschiedener Verbindungen der vorgenannten Formel verstanden.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform können  $X^{11}, X^{12}, X^{13}, X^{21}, X^{22}, X^{23}$  Sauerstoff darstellen. In einem solchen Fall ist die Brückengruppe Y mit Phosphit-Gruppen verknüpft.

25 In einer anderen bevorzugten Ausführungsform können  $X^{11}$  und  $X^{12}$  Sauerstoff und  $X^{13}$  eine Einzelbindung oder  $X^{11}$  und  $X^{13}$  Sauerstoff und  $X^{12}$  eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit  $X^{11}, X^{12}$  und  $X^{13}$  umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphonits ist. In einem solchen Fall können  $X^{21}, X^{22}$  und  $X^{23}$  Sauerstoff oder  $X^{21}$  und  $X^{22}$  Sauerstoff und  $X^{23}$  eine Einzelbindung oder  $X^{21}$  und  $X^{23}$  Sauerstoff und  $X^{22}$  eine Einzelbindung oder  $X^{23}$  Sauerstoff und  $X^{21}$  und  $X^{22}$  eine Einzelbindung oder  $X^{21}$  Sauerstoff und  $X^{22}$  und  $X^{23}$  eine Einzelbindung oder  $X^{21}, X^{22}$  und  $X^{23}$  eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit  $X^{21}, X^{22}$  und  $X^{23}$  umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphits, Phosphonits, Phosphinitis oder Phosphins, vorzugsweise eines Phosphonits, sein kann.

35 In einer anderen bevorzugten Ausführungsform können  $X^{13}$  Sauerstoff und  $X^{11}$  und  $X^{12}$  eine Einzelbindung oder  $X^{11}$  Sauerstoff und  $X^{12}$  und  $X^{13}$  eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit  $X^{11}, X^{12}$  und  $X^{13}$  umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphonits ist. In einem solchen Fall können  $X^{21}, X^{22}$  und  $X^{23}$  Sauerstoff oder  $X^{23}$  Sauerstoff und  $X^{21}$  und  $X^{22}$  eine Einzelbindung oder  $X^{21}$  Sauerstoff und  $X^{22}$  und  $X^{23}$  eine Einzelbindung oder  $X^{21}, X^{22}$  und  $X^{23}$  eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit  $X^{21}, X^{22}$  und  $X^{23}$  umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphits, Phosphinitis oder Phosphins, vorzugsweise eines Phosphinitis, sein kann.

40

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform können  $X^{11}$ ,  $X^{12}$  und  $X^{13}$  eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit  $X^{11}$ ,  $X^{12}$  und  $X^{13}$  umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphins ist. In einem solchen Fall können  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  und  $X^{23}$  Sauerstoff oder  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  und  $X^{23}$  eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  und  $X^{23}$  umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphits oder Phosphins, vorzugsweise eines Phosphins, sein kann.

Als Brückengruppe Y kommen vorzugsweise substituierte, beispielsweise mit  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, halogeniertem Alkyl, wie Trifluormethyl, Aryl, wie Phenyl, oder unsubstituierte Arylgruppen in Betracht, vorzugsweise solche mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen im aromatischen System, insbesondere Pyrocatechol, Bis(phenol) oder Bis(naphthol).

Die Reste  $R^{11}$  und  $R^{12}$  können unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche organische Reste darstellen. Vorteilhaft kommen als Reste  $R^{11}$  und  $R^{12}$  Arylreste, vorzugsweise solche mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, in Betracht, die unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sein können, insbesondere durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, halogeniertem Alkyl, wie Trifluormethyl, Aryl, wie Phenyl, oder unsubstituierte Arylgruppen.

Die Reste  $R^{21}$  und  $R^{22}$  können unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche organische Reste darstellen. Vorteilhaft kommen als Reste  $R^{21}$  und  $R^{22}$  Arylreste, vorzugsweise solche mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, in Betracht, die unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sein können, insbesondere durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, halogeniertem Alkyl, wie Trifluormethyl, Aryl, wie Phenyl, oder unsubstituierte Arylgruppen.

Die Reste  $R^{11}$  und  $R^{12}$  können einzeln oder verbrückt sein.

Die Reste  $R^{21}$  und  $R^{22}$  können einzeln oder verbrückt sein.

Die Reste  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{21}$  und  $R^{22}$  können alle einzeln, zwei verbrückt und zwei einzeln oder alle vier verbrückt sein in der beschriebenen Art.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,723,641 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV und V in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,512,696 genannten Verbindungen der Formel I, II, III IV, V, VI und VII, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 31 eingesetzten Verbindungen, in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,821,378 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV und XV, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 73 eingesetzten Verbindungen, in Betracht.

5

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,512,695 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V und VI, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 6 eingesetzten Verbindungen, in Betracht.

10

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,981,772 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII und XIV, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 66 eingesetzten Verbindungen, in Betracht.

15

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 6,127,567 genannten Verbindungen und dort in den Beispielen 1 bis 29 eingesetzten Verbindungen in Betracht.

20

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 6,020,516 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX und X, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 33 eingesetzten Verbindungen, in Betracht.

25

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,959,135 genannten Verbindungen und dort in den Beispielen 1 bis 13 eingesetzten Verbindungen in Betracht.

30

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,847,191 genannten Verbindungen der Formel I, II und III in Betracht.

35

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,523,453 genannten Verbindungen, insbesondere die dort in Formel 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 und 21 dargestellten Verbindungen, in Betracht.

40

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 01/14392 genannten Verbindungen, vorzugsweise die dort in Formel V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII, XXI, XXII, XXIII dargestellten Verbindungen, in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 98/27054 genannten Verbindungen in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 99/13983 genannten Verbindungen in Betracht.

5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 99/64155 genannten Verbindungen in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 100 380 37 genannten Verbindungen in Betracht.

10 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 100 460 25 genannten Verbindungen in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 101 502 85 genannten Verbindungen in Betracht.

15 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 101 502 86 genannten Verbindungen in Betracht.

20 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 102 071 65 genannten Verbindungen in Betracht.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kommen die in der US 2003/0100442 A1 genannten phosphorhaltigen Chelatliganden in Betracht.

25 In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 103 50 999.2 mit dem Titel „Phosphinitphosphite“ der BASF AG genannten phosphorhaltigen Chelatliganden in Betracht.

30 Solche Verbindungen (I) und (II) und deren Herstellung sind an sich bekannt.

Als phosphorhaltiger Ligand können auch Mischungen, enthaltend die Verbindungen I und II, eingesetzt werden.

35 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der phosphorhaltige Ligand des Nickel(0)-Komplexes und/oder der freie phosphorhaltige Ligand ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Tritolylphosphit, bidentaten phosphorhaltigen Chelatliganden und Mischungen aus Tritolylphosphit und bidentaten  
40 phosphorhaltigen Chelatliganden.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren bei der Herstellung von Adipodinitril verwendet. Somit ist das erfindungsgemäße Verfahren vorzugsweise für Pentennitril als Mononitril und Adipodinitril als Dinitril bestimmt und der Reaktionsaustrag der Hydrocyanierung wird durch Umsetzung von 3-Pentennitril mit Cyanwasserstoff in Gegenwart mindestens eines Nickel(0)-Komplexes mit phosphorhaltigen Liganden, gegebenenfalls in Gegenwart mindestens einer Lewis-Säure, erhalten.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird unter einer Lewis-Säure eine einzelne Lewis-Säure, wie auch ein Gemisch aus mehreren, wie zwei, drei oder vier Lewis-Säuren, verstanden.

Als Lewis-Säure kommen dabei anorganische oder organische Metall-Verbindungen in Betracht, in denen das Kation ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Scandium, Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Kupfer, Zink, Bor, Aluminium, Yttrium, Zirkonium, Niob, Molybdän, Cadmium, Rhenium und Zinn. Beispiele umfassen  $\text{ZnBr}_2$ ,  $\text{ZnI}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{Cu}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{CoI}_2$ ,  $\text{FeI}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2(\text{THF})_2$ ,  $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{CITi}(\text{O-i-Propyl})_3$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{ScCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{AlCl}_2$ ,  $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{AlCl}$ ,  $(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{AlCl}_2$ ,  $\text{ReCl}_5$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{VCl}_3$ ,  $\text{CrCl}_2$ ,  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{YCl}_3$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{Er}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_3$ ,  $\text{Yb}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ ,  $\text{SmCl}_3$ ,  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ,  $\text{TaCl}_5$ , wie beispielsweise in US 6,127,567, US 6,171,996 und US 6,380,421 beschrieben. Weiterhin kommen in Betracht Metallsalze, wie  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CoI}_2$  und  $\text{SnCl}_2$  und organometallische Verbindungen, wie  $\text{RAlCl}_2$ ,  $\text{R}_2\text{AlCl}$ ,  $\text{R}_3\text{SnO}_3\text{SCF}_3$  und  $\text{R}_3\text{B}$ , wobei R eine Alkyl- oder Aryl-Gruppe ist, wie beispielsweise in US 3,496,217, US 3,496,218 und US 4,774,353 beschrieben. Weiterhin können gemäß US 3,773,809 als Promotor ein Metall in kationischer Form, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zink, Cadmium, Beryllium, Aluminium, Gallium, Indium, Thallium, Titan, Zirkonium, Hafnium, Erbium, Germanium, Zinn, Vanadium, Niob, Scandium, Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan, Rhenium, Palladium, Thorium, Eisen und Kobalt, vorzugsweise Zink, Cadmium, Titan, Zinn, Chrom, Eisen und Kobalt, eingesetzt werden, wobei der anionische Teil der Verbindung ausgewählt sein kann aus der Gruppe bestehend aus Halogeniden, wie Fluorid, Chlorid, Bromid und Jodid, Anionen niedriger Fettsäuren mit von 2 bis 7 Kohlenstoffatomen,  $\text{HPO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OSO}_2^-$  oder  $\text{SO}_4^{2-}$ . Weiterhin sind aus US 3,773,809 als geeignete Promotoren Borhydride, Organoborhydride und Borsäureester der Formel  $\text{R}_3\text{B}$  und  $\text{B}(\text{OR})_3$ , wobei R ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Aryl-Radikale mit zwischen 6 und 18 Kohlenstoff-Atomen, mit Alkyl-Gruppen mit 1 bis 7 Kohlenstoff-Atomen substituierte Aryl-Radikale und mit Cyano-substituierte Alkyl-Gruppen mit 1 bis 7 Kohlenstoff-Atomen substituierte Aryl-Radikale, vorteilhaft Triphenylbor, genannt. Weiterhin können, wie in US 4,874,884 beschrieben, synergistisch wirksame Kombinationen von Lewis-Säuren eingesetzt werden, um die

Aktivität des Katalysatorsystems zu erhöhen. Geeignete Promotoren können beispielsweise aus der Gruppe bestehend aus  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnX}$ , mit  $\text{X}=\text{CF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$  oder  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{BCN}$  ausgewählt werden, wobei für das Verhältnis von Promotor zu Nickel ein Bereich von vorzugsweise etwa 1:16 bis etwa 50:1 genannt ist.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung umfasst der Begriff Lewis-Säure auch die in US 3,496,217, US 3,496,218, US 4,774,353, US 4,874,884, US 6,127,567, US 6,171,996 und US 6,380,421 genannten Promotoren.

Als besonders bevorzugte Lewis-Säuren kommen unter den genannten insbesondere Metallsalze, besonders bevorzugt Metallhalogenide, wie Fluoride, Chloride, Bromide, Jodide, insbesondere Chloride, in Betracht, von denen wiederum Zinkchlorid, Eisen-(II)-chlorid und Eisen-(III)-chlorid besonders bevorzugt sind.

Die Extraktion der Nickel(0)-Komplexe mit phosphorhaltigen Liganden und/oder der freien phosphorhaltigen Liganden aus dem Reaktionsaustrag der Hydrocyanierung von ungesättigten Mononitrilen kann in jeder geeigneten, dem Fachmann bekannten Vorrichtung durchgeführt werden. Die Extraktion findet vorzugsweise in Gegenstrom-Extraktionskolonnen, Mixer-Settler-Kaskaden oder Kombinationen von Mixer-Settler-Kaskaden mit Kolonnen statt. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Gegenstrom-Extraktionskolonnen, die insbesondere mit Blechpackungen als dispergierende Elemente ausgestattet sind. In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Extraktion im Gegenstrom in einer kompartmentierten, gerührten Extraktionskolonne ausgeführt.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Extraktionsmittel als disperse Phase und der Reaktionsaustrag der Hydrocyanierung als kontinuierliche Phase eingesetzt.

In der Extraktion wird ein Phasenverhältnis von vorzugsweise 0,1 bis 10, besonders bevorzugt 0,4 bis 2,5; insbesondere 0,75 bis 1,5, jeweils berechnet als Verhältnis von Volumen des zugeführten Extraktionsmittels zu Volumen der zu extrahierenden Mischung, verwendet.

Der absolute Druck während der Extraktion beträgt vorzugsweise 10 kPa bis 1 MPa, besonders bevorzugt 50 kPa bis 0,5 MPa, insbesondere 0,1 MPa bis 0,25 MPa. Die Extraktion wird vorzugsweise bei einer Temperatur von -15 bis 120 °C, besonders bevorzugt 0 bis 60 °C, durchgeführt.

## 13

Zur Phasentrennung kann im Allgemeinen ein weiter Druck-, Konzentrations- und Temperaturbereich gewählt werden, wobei die von der jeweiligen Zusammensetzung der Reaktionsmischung optimalen Parameter leicht durch wenige einfache Vorversuche ermittelt werden können.

5

Als vorteilhaft hat sich eine Temperatur von mindestens 0 °C, vorzugsweise mindestens 10 °C, besonders bevorzugt mindestens 20 °C, erwiesen.

10

Als vorteilhaft hat sich eine Temperatur von höchstens 100 °C, vorzugsweise höchstens 80 °C, besonders bevorzugt höchstens 60 °C, erwiesen.

Als vorteilhaft hat sich ein Druck von mindestens 1 kPa, vorzugsweise mindestens 10 kPa, besonders bevorzugt 20 kPa, erwiesen.

15

Als vorteilhaft hat sich ein Druck von höchstens 2 MPa, vorzugsweise höchstens 1 MPa, besonders bevorzugt höchstens 0,5 MPa, erwiesen.

20

Die Phasentrennung kann in einer oder mehreren, an sich für solche Phasentrennungen bekannten Vorrichtungen durchgeführt werden. In einer vorteilhaften Ausführungsform kann man die Phasentrennung in der Extraktionsvorrichtung durchführen, beispielsweise in einem oder mehreren Mixer-Settler-Kombinationen oder durch Ausstattung einer Extraktionskolonne mit einer Beruhigungszone.

25

Bei der Phasentrennung erhält man zwei flüssige Phasen, von denen eine Phase einen höheren Anteil an dem Nickel(0)-Komplex mit phosphorhaltigen Liganden und/oder freien phosphorhaltigen Liganden, bezogen auf das Gesamtgewicht dieser Phase, aufweist als die andere Phase oder anderen Phasen.

30

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird bei einer Temperatur der Phasentrennung von 20 °C ein Adipodinitril-Gehalt des Austragsstroms aus der Hydrocyanierung von größer 30 Gew.-% eingestellt, wobei der Gehalt an Nickel(0)-Komplexen mit phosphorhaltigen Liganden und/oder freien phosphorhaltigen Liganden kleiner 60 Gew.-%, vorzugsweise kleiner 50 Gew.-%, besonders

35

bevorzugt kleiner 40 Gew.-%, ist.

40

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird bei einer Temperatur der Phasentrennung von 40 °C ein Adipodinitril-Gehalt des Austragsstroms aus der Hydrocyanierung von größer 40 Gew.-% eingestellt, wobei der Gehalt an Nickel(0)-Komplexen mit freien phosphorhaltigen Liganden und/oder freien



phosphorhaltigen Liganden kleiner 60 Gew.-%, vorzugsweise kleiner 50 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner 40 Gew.-% ist.

- 5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird bei einer Temperatur der Phasentrennung von 60 °C ein Adipodinitril-Gehalt des Austragsstroms aus der Hydrocyanierung von größer 50 Gew.-% eingestellt, wobei der Gehalt an Nickel(0)-Komplexen mit phosphorhaltigen Liganden und/oder freien phosphorhaltigen Liganden kleiner 50 Gew.-%, vorzugsweise kleiner 40 Gew.-%, ist.
- 10 Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren sind eine Reihe von Vorteilen verbunden. So ist die Hydrocyanierung von 3-Pentennitril mit einem geringen Umsatzgrad möglich, ohne dass zur Ermöglichung der Phasentrennung in der vorgesehenen extraktiven Abtrennung des Katalysatorsystems entweder 3-Pentennitril vorverdampft oder Adipodinitril zur Verdünnung zugegeben werden muss. Die ermöglichte Fahrweise der
- 15 Hydrocyanierung mit geringerem Umsatzgrad an 3-Pentennitril ist verbunden mit einer besseren Selektivität von Adipodinitril bezüglich 3-Pentennitril und Cyanwasserstoff. Die ermöglichte Fahrweise der Hydrocyanierung mit geringerem Umsatzgrad an 3-Pentennitril ist darüber hinaus mit einer höheren Stabilität des Katalysatorsystems verbunden.
- 20 Die vorliegende Erfindung wird anhand nachfolgender Beispiele näher erläutert.

#### Ausführungsbeispiele

- 25 Im Folgenden angegebene Prozentzahlen sind Massenprozent bezüglich der Mischung aus ADN (= Adipodinitril), 3PN (= 3-Pentennitril) und dem jeweiligen Liganden. Cyclohexan wurde nicht in die Berechnung einbezogen.
- 30 I) In einem Glaskolben wurden unter Schutzgasatmosphäre (Argon) 5 g einer Mischung aus ADN, 3PN und Tritolylphosphit (TTP) als Ligand angesetzt und anschließend 5 g Cyclohexan zugegeben. Durch Rühren bei einer definierten Temperatur wurde eine Vermischung der Komponenten erzielt. Nach Abstellen des Rührorgans wurde bei weitergeführter Temperierung optisch die Phasentrennung verfolgt. Wenn nach 5 min. optisch keine zwei getrennten Phasen erkennbar waren, so wurde das System als nicht in separate Phasen getrennt bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.
- 35

Tabelle 1:

| ADN  | Ligand<br>TTP | 3PN  | Phasentrennung<br>20 °C | Phasentrennung<br>40 °C | Phasentrennung<br>60 °C |
|------|---------------|------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 30 % | 0 %           | 70 % | nein                    | nein                    | nein                    |
| 20 % | 10 %          | 70 % | nein                    | nein                    | nein                    |
| 40 % | 0 %           | 60 % | ja                      | ja                      | nein                    |
| 30 % | 10 %          | 60 % | ja                      | nein                    | nein                    |
| 20 % | 20 %          | 60 % | nein                    | nein                    | nein                    |
| 40 % | 10 %          | 50 % | ja                      | ja                      | nein                    |
| 30 % | 20 %          | 50 % | ja                      | nein                    | nein                    |
| 50 % | 10 %          | 40 % | ja                      | ja                      | ja                      |
| 30 % | 30 %          | 40 % | ja                      | nein                    | nein                    |
| 50 % | 20 %          | 30 % | ja                      | ja                      | ja                      |
| 50 % | 30 %          | 20 % | ja                      | ja                      | ja                      |
| 60 % | 20 %          | 20 % | ja                      | ja                      | ja                      |

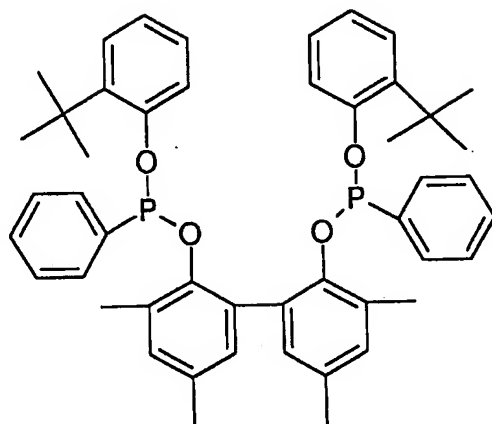
- 5 II) Das Vorgehen entspricht dem in I), außer dass Chelatligand der Formel A anstelle von Tritolylphosphit verwendet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2:

| ADN  | Ligand<br>Formel A | 3PN  | Phasentrennung<br>20 °C | Phasentrennung<br>40 °C | Phasentrennung<br>60 °C |
|------|--------------------|------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 32 % | 38 %               | 30 % | ja                      |                         |                         |
| 31 % | 25 %               | 44 % | ja                      |                         |                         |
| 41 % | 23 %               | 36 % |                         | ja                      |                         |
| 14 % | 36 %               | 50 % | nein                    |                         |                         |
| 21 % | 36 %               | 43 % |                         |                         | nein                    |

16

Formel A:



- III) Das Vorgehen entspricht dem in I), außer dass ein Chelatligand der Formel A anstelle von Tritolylphosphit verwendet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

5

Tabelle 3:

| ADN  | Ligand<br>Formel A | 3PN  | Phasentrennung<br>20 °C | Phasentrennung<br>40 °C | Phasentrennung<br>60 °C |
|------|--------------------|------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 30 % | 0 %                | 70 % | ja                      | ja                      | nein                    |
| 20 % | 10 %               | 70 % | nein                    | nein                    | nein                    |
| 40 % | 0 %                | 60 % | ja                      | ja                      | ja                      |
| 30 % | 10 %               | 60 % | ja                      | nein                    | nein                    |
| 20 % | 20 %               | 60 % | nein                    | nein                    | nein                    |
| 40 % | 10 %               | 50 % | ja                      | ja                      | ja                      |
| 30 % | 20 %               | 50 % | ja                      | ja                      | nein                    |
| 50 % | 10 %               | 40 % | ja                      | ja                      | ja                      |
| 30 % | 30 %               | 40 % | ja                      | ja                      | ja                      |
| 50 % | 20 %               | 30 % | ja                      | ja                      | ja                      |
| 50 % | 30 %               | 20 % | Ja                      | ja                      | ja                      |
| 60 % | 20 %               | 20 % | Ja                      | ja                      | ja                      |

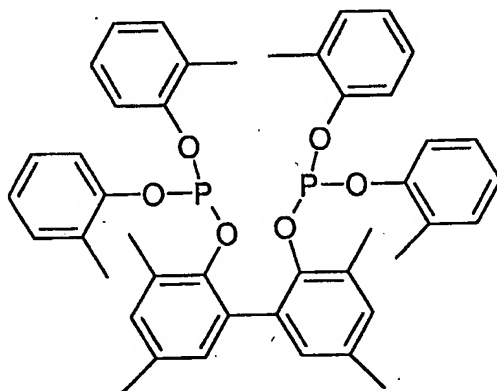
10

- IV) Das Vorgehen entspricht dem in I), außer dass ein Chelatligand der Formel B anstelle von Tritolylphosphit verwendet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

5 Tabelle 4:

| ADN  | Ligand<br>Formel B | 3PN  | Phasentrennung<br>20 °C | Phasentrennung<br>40 °C | Phasentrennung<br>60 °C |
|------|--------------------|------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 20 % | 10 %               | 70 % | nein                    | nein                    | nein                    |
| 30 % | 10 %               | 60 % | ja                      | ja                      | nein                    |
| 30 % | 20 %               | 50 % | ja                      | ja                      | nein                    |
| 60 % | 20 %               | 20 % | ja                      | ja                      | ja                      |

Formel B:



Abtrennung von Ni(0)P-Komplexen und P-Liganden von Nitrilgemischen

### Zusammenfassung

- 5 Beschrieben wird ein Verfahren zur extraktiven Abtrennung von Nickel(0)-Komplexen mit phosphorhaltigen Liganden und/oder freien phosphorhaltigen Liganden aus einem Reaktionsaustrag einer Hydrocyanierung von ungesättigten Mononitrilen zu Dinitrilen durch Extraktion mittels eines Kohlenwasserstoffs.